

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-190329  
(43)Date of publication of application : 08.07.2003

(51)Int.Cl.

A63B 37/00  
A63B 37/12

(21)Application number : 2001-395956

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 27.12.2001

(72)Inventor : IWAMI SATOSHI

(54) GOLF BALL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a golf ball in which repulsion, spinning performance, scratch resistance, and abrasion resistance are well-balanced.

SOLUTION: This golf ball is equipped with a core and a cover which coats the core. The cover has a diene rubber as the major material, and the trans-bonding amount (T1) prior to crosslinking is less than the trans-bonding amount (T2) after crosslinking. Especially, (T2-T1) is 2 to 20%. The diene rubber is preferably a polybutadiene rubber. Then, as a co-crosslinking agent for the cover, an  $\alpha,\beta$ -ethylene unsaturated carboxylic acid metallic salt is used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-190329  
(P2003-190329A)

(43) 公開日 平成15年7月8日 (2003.7.8)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード (参考) |
|---------------------------|------|---------------|------------|
| A 6 3 B 37/00             |      | A 6 3 B 37/00 | L          |
| 37/12                     |      | 37/12         |            |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

|           |                              |          |                                                |
|-----------|------------------------------|----------|------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2001-395956 (P2001-395956) | (71) 出願人 | 000183233<br>住友ゴム工業株式会社<br>兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 |
| (22) 出願日  | 平成13年12月27日 (2001.12.27)     | (72) 発明者 | 岩見 聡<br>兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号<br>住友ゴム工業株式会社内     |
|           |                              | (74) 代理人 | 100064746<br>弁理士 深見 久郎 (外2名)                   |

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール

(57) 【要約】

【課題】 反発性、スピン性能、耐擦過傷性さらに耐摩耗性が総合的にバランスの優れたゴルフボールを提供することを目的とする。

【解決手段】 コアと該コアを被覆するカバーを備えたゴルフボールにおいて、前記カバーはジエン系ゴムを主材とし、その架橋前のトランス結合量 (T1) が、架橋後のトランス結合量 (T2) よりも少ないゴルフボールであり、特に、(T2-T1) は、2~20%であり、前記ジエン系ゴムは、ポリブタジエンゴムが好ましく、前記カバーの共架橋剤として、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸金属塩が使用される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コアと該コアを被覆するカバーを備えたゴルフボールにおいて、前記カバーはジエン系ゴムを主材とし、その架橋前のトランス結合量が、架橋後のトランス結合量よりも少ないことを特徴とするゴルフボール。

【請求項2】 ジエン系ゴムは、ポリブタジエンゴムである請求項1のゴルフボール。

【請求項3】 カバーは共架橋剤として、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸金属塩を含むことを特徴とする請求項1記載のゴルフボール。

【請求項4】 カバーに、ゴム成分とポリオレフィン成分とナイロン成分よりなる三元複合体を含むことを特徴とする請求項1記載のゴルフボール。

【請求項5】 カバーのジエン系ゴムの、架橋後のトランス結合量（T2）と架橋前のトランス結合量（T1）の差（T2-T1）は、2%～20%であることを特徴とする請求項1記載のゴルフボール。

【請求項6】 カバーはゴム成分とポリオレフィン成分とナイロン成分よりなる三元複合体が混合されていることを特徴とする請求項1記載のゴルフボール。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は反発性、スピン性能、耐擦過傷性さらに耐摩耗性が総合的に優れたゴルフボールに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、液体センターに糸巻き層を形成し、これにバラタカバーを被覆したゴルフボールは打球感、コントロール性に優れていることから上級ゴルファーおよびプロゴルファーに広く使用されていた。しかしこの種のゴルフボールの構造は製造工程が複雑であり、耐久性及び耐擦過傷性に劣る。

【0003】一方、アイオノマー樹脂は、反発性、耐久性、耐摩耗性および加工性に優れており、カバー材として広く使用されている。しかしアイオノマー樹脂は高い剛性と硬度を有するため、打球感が悪く、スピン性能、コントロール性能に劣る。

【0004】したがって、ゴルフボールの要求特性を総合的に改善する為に、これまでカバー材について開発が進められている。

【0005】特開昭62-64378号公報には、反発特性、スピン性能および耐カットを改善するため、トランスポリイソプレンを主成分とするカバー材に、アミド基を有する微細繊維を配合したゴルフボール用カバー組成物が提案されている。

【0006】特開昭63-9461号公報には、マルチディンプル方式のゴルフボールの性能、すなわち飛距離を最大限に引き出すカバー材料として、トランスポリイソプレンを主成分とするカバー材100質量部に、トラ

ンスポリブタジエン5～42質量部、アミド基を有する微細繊維1～15質量部および天然ゴム5～30質量部を配合したゴルフボール用カバー組成物が提案されている。

【0007】さらに特開平1-223980号公報には、ボールの飛距離を改善するために、トランス-1,4-ポリイソプレンベースのカバー材中に無機単結晶繊維を配合したカバー材を用いた糸巻きゴルフボールが提案されている。

【0008】特開平9-173504号公報には油状物質を含有する固形ゴムセンターと軟質カバー材を用いることにより、打球感を改善するとともにショートアイアンでのスピン量を増大させることが開示されている。この技術では固形ゴムセンターの外側に耐油性ゴムや高い硬度のアイオノマー樹脂を用いているため、反発性能および打球感になお改善の余地がある。

【0009】特開平10-137365号公報には熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーを主材とし繊維状ホウ酸アルミニウムウイスキーを配合し、反発性、耐久性および耐カット性の改善を意図した技術が提案されている。しかしかかる技術は、上記ウイスキーの配合によりカバー材の反発性能を低下することとなる。

【0010】特開平10-179802号公報ではカバーの基材樹脂が、アイオノマー樹脂とエポキシ基を含有するポリブタジエンブロックを有するスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、またはエポキシ基を含有するポリイソプレンブロックを有するスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体との2成分の加熱混合物を主成分として構成され、カバーを構成する組成物の曲げ剛性率が50～300MPaで、かつショアD硬度は40～60であることを特徴とするゴルフボールが提案されている。かかる技術は打球感、スピン性能、飛行性能の改善を意図したものであるが耐カット性は改善の余地がある。

【0011】特開平10-225532号公報には、耐久性を向上させるため、アイオノマー樹脂を主材とする樹脂材料にホウ酸アルミニウムウイスキーを配合した樹脂組成物よりなるゴルフボール用カバー組成物が提案されている。

【0012】特許第2676578号公報には、ソフトなフィーリングと耐久性さらに反発性を改善するため、カバー材として、エチレン-不飽和カルボン酸系共重合体に、表面にエポキシ基またはカルボキシル基または酸無水物基を有するゴム状ポリマーのコア（a）とガラス状ポリマーのシェル（b）からなるコアシェルポリマーを配合した組成物が提案されている。

【0013】特開2001-70478号公報には、カバー材に1,4構造を少なくとも40%を有するポリブタジエンに、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸を5～40重量%、金属酸化物5～40重量、重合開始剤

0. 1～5重量部を配合したゴム組成物が開示されている。しかし、耐摩耗性、耐擦過傷性および反撥性能が満足できるものではない。

【0014】一方、日本レオロジー学会誌、V o l . 25 ( 1997 ) には、プラスチック分野の用途として、ゴム・ポリオレフィン・ナイロン三元グラフト共重合体より調整されたマイクロ分散系極細繊維強化複合体の開発が報告されている。

【0015】なお特開平8-98901号公報には、コアの基材ゴムとして加硫前にシス結合を90%以上含むポリブタジエンゴムを使用し、加硫後のトランス結合が10～30%になり、コア硬度が深さ方向に差が小さくなるように調整したゴルフボールが開示されている。

【0016】前述の従来技術では、反発性能、スピン性能、耐カット性、耐久性及びフィーリングの総合的に改善は充分ではない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は反発性、スピン性能、耐擦過傷性さらに耐摩耗性が総合的にバランスの優れたゴルフボールを提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明はコアと該コアを被覆するカバーを備えたゴルフボールにおいて、前記カバーはジエン系ゴムを主材とし、その架橋前のトランス結合量が、架橋後のトランス結合量よりも少ないことを特徴とするゴルフボールである。ここでジエン系ゴムは、ポリブタジエンゴムが好ましい。また前記カバーは共架橋剤として、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸金属塩を含むことが好ましい。更に本発明の他の形態ではカバーに、ゴム成分とポリオレフィン成分とナイロン成分よりなる三元複合体を含む。

【0019】本発明ではカバーのジエン系ゴムの、架橋後のトランス結合量(T2)と架橋前のトランス結合量(T1)の差(T2-T1)は、2%～20%であることがこのましい。さらに本発明では、カバーにはゴム成分とポリオレフィン成分とナイロン成分よりなる三元複合体を混合することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明はコアと該コアを被覆するカバーを備えたゴルフボールであり、前記カバーはジエン系ゴムを主材とし、その架橋前のトランス結合量が、架橋後のトランス結合量よりも少ないことを特徴とする。

【0021】<ジエン系ゴム>本発明のゴルフボールのカバーに用いられるジエン系ゴムは、シス-1, 4-構造を少なくとも40%有するポリブタジエンゴムを主材とするのが適しているが、トランスポリイソプレン、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム等も単独または混合物として使用できる。更にクロロプレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチ

レン-プロピレン-ジエンゴム、アクリルニトリルゴムなどを、前記ジエン系ゴムに30質量%以下、混合することもできる。

【0022】<共架橋剤>前記ゴム組成物には共架橋剤として、アクリル酸、メタクリル酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物をそれぞれゴム組成物に配合し、混練作業中に両者を反応させて $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としたもの、更にアクリル酸亜鉛、メタアクリル酸亜鉛、アクリル酸マグネシウム、メタアクリル酸マグネシウムなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩、さらに多官能モノマー、N, N'-フェニルビスマレイミドなどが共架橋剤として用いられる。特に $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩が好適に使用される。

【0023】 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩を使用する場合、その配合量はジエン系ゴム100質量部に対して10～40質量部が好ましい。一方 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とをそれぞれゴム組成物に配合し、混練中に反応させる場合、ジエン系ゴム100質量部に対して、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸を15～30質量部と、該 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸に対して酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの金属酸化物を20～35質量%配合することが好ましい。

【0024】<架橋開始剤>架橋開始剤としては、たとえばジクミルパーオキシド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルクミルパーオキシドなどの有機過酸化物が用いられる。これらの架橋開始剤の配合量はジエン系ゴム100質量部に対して0. 1～5質量部、特に0. 3～3質量部が好ましい。

【0025】<トランス結合量>本発明ではカバーのジエン系ゴムの、架橋前のトランス結合量(T1)と架橋後のトランス結合量(T2)の関係はT1<T2である。つまり、ジエン系ゴムは架橋前において、トランス結合量の少ない材料を用い、架橋反応の際に立体構造をシス結合からトランス結合に転移させることにより、架橋後にトランス結合量の多いジエン系ゴムを得る。その結果、カバー材の反撥係数が増大するとともに、耐久性が向上する。架橋前にトランス結合量の多いジエン系ゴムを、そのまま架橋しても、カバー材の反撥係数は改善しない。一方、架橋前後ともトランス結合量の少ないジエン系ゴム、たとえばハイスのジエン系ゴムはある程度の反撥係数は改善できるが、耐久性に劣る。

【0026】前記トランス結合量の差(T2-T1)は、2%～20%、さらに3～18%、特に5～15%、とりわけ5～11%であることが好ましい。シス結合からトランス結合に転移させるには、通常有機硫黄化

合物が使用され、トランス結合量を多くするためには、有機硫黄化合物を多く配合する必要がある。したがってトランス結合量の差（ $T_2 - T_1$ ）が20%を超える場合、有機硫黄化合物の量が多くなりすぎて、反撥係数が低下し、十分な硬度が得られない。その結果、反撥感がなく重い打球感となる。トランス結合量の差が小さいとトランス結合への転移に基づく反撥係数の向上は期待できない。

【0027】架橋前のトランス結合量（ $T_1$ ）は、1～7%、さらに3～7%、特に4～6%の範囲が好ましい。架橋前のトランス結合量（ $T_1$ ）が多くなると、反撥性が低下の傾向にある。

【0028】なおトランス結合量は、フーリエ変換型赤外分光吸収分光計により、ATR法とKBR法を併用する方法により測定できる。

【0029】＜有機硫黄化合物＞本発明において、シス結合からトランス結合に転移させる方法は特に制限されないが、有機硫黄化合物を配合する方法が効果的である。有機硫黄化合物としては、ペンタクロロチオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール、2-ベンズアミドチオフェノール等のチオフェノール類、チオ安息香酸等のチオカルボン酸類、ジフェニルモノスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジフェニルポリスルフィド、モルフォリンジスルフィド、ジキシリルジスルフィド、アルキル化フェノールスルフィド等のスルフィド等が挙げられ、特に、ジフェニルジスルフィドとペンタクロロチオフェノール等のチオフェノール類との併用が好ましい。

【0030】＜架橋反応条件＞上記ゴム組成物は、従来の方法で架橋反応することができる。しかし、ジエン系ゴムのトランス結合への転移を促進するには、2段階架橋が好ましい。第1段階は、135℃～155℃で、20～50分間加熱し、第2段階が160℃～180℃で5～20分間加熱する。この様な2段階加熱によりトランス結合への転移を促進し、その転移量を所定範囲に調整するのが容易になる。

【0031】＜三元複合体の混合＞本発明においてカバー組成物に三元複合体を配合することができる。ここで三元複合体はゴム成分とポリオレフィン成分さらにナイロン成分の三成分から構成され、これらの三成分はお互いに化学結合したもので、ゴムとポリオレフィンからなるマトリックス中に微細なナイロン繊維が均一に分散した複合材料である。

【0032】三元複合体のゴム成分として、天然ゴム、ポリイソブレン、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、ニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、NBRの水素添加物（H-NBR）などで、ナイロンと混練、反応時、および紡糸時の高温下においてゲル化が起こらないものに限定される。特に、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）が好適である。

【0033】三元複合体のポリオレフィン成分としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンが使用されるが、特にポリプロピレンが好ましい。

【0034】また三元複合体のナイロン成分としてはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12が使用され、特にナイロン6が好ましい。そしてこれらの組み合わせ成分比は、ゴルフボールのカバー材の要求特性に応じて、適宜調整し得る。この三元複合体は宇部興産（株）によって開発され、大和ポリマー株式会社の販売による商品名が「SHP」として知られており、組成比によって、以下のグレードがある。

PA3060:

EPDM/PP/ナイロン6=100/100/100  
HA1060:

NR/HDPE/ナイロン6=100/75/87

LA1060:

NR/LDPE/ナイロン6=100/75/87

LA3080:

EPDM/LDPE/ナイロン6=100/40/105

LA5060:

H-NBR/LDPE/ナイロン6=100/100/100

Z040NB:

NBR/LDPE/ナイロン6=100/75/75

ここで、NRは天然ゴム、HDPEは高密度ポリエチレン、LDPEは低密度ポリエチレン、NBRはアクリロニトリル-ブタジエンゴム、H-NBRは水素添加NBRを意味する。そして組成比は質量部で示している。

【0035】なお、三元複合体に使用されるナイロン繊維の平均径は通常、10μm以下、好ましくは、0.05～1μmの範囲であり、三元複合体のマトリックスでは、ポリオレフィン成分（例えばHDPE）が連続相を形成している。

【0036】三元複合体（例えばSHP）を製造するには、通常次の3工程で製造される。

（1） ゴム成分-ポリオレフィン成分の混練・反応工程。

【0037】（2） ゴム成分-ポリオレフィン成分-ナイロンの混練・反応工程。

（3） 紡糸工程

まず、ゴム、ポリオレフィン及び反応剤を密閉型混練機に投入して、混練・反応物を得る。ここでポリオレフィンが海、ゴムが島の海島構造を形成する。ついでこの混練り・反応物とナイロンを反応剤とともに二軸押出機にフィードし、ゴム-ポリオレフィン-ナイロンの三元グラフト重合体、すなわち三元複合体を得る。グラフト率の調整により、ナイロンは、例えば2～3μmの粒子としてゴム-ポリオレフィンマトリックスの中に均一分

散する。

【0038】引き続き二軸押出機の先端に設置されたノズルから押し出し、ドラフトをかけつつ引き取る。この紡糸工程により押し出し物ストランド中のナイロン粒子が変形し繊維状に変換する。ナイロン繊維径はドラフト比に依存するが、生産性を考慮して、通常0.2~0.3  $\mu\text{m}$ に制御される。これらの工程で、ポリオレフィン相は海を形成しているため、粘着性は軽減されペレット化が可能となる。

【0039】なお、本発明に使用される三元複合体は、日本レオロジー学会誌、Vol. 25 (1997) 275頁~282頁の記載に基づき製造し、さらに組成物を調整することができる。

【0040】<ジエン系ゴムと三元複合体の混合方法>本発明では、三元複合体は、ジエン系ゴム100質量部に対して、1~30質量部の範囲である。好ましくは、2~25質量部、特に5~20質量部である。この場合、三元複合体に含まれるナイロン成分の含量が、カバーの補強効果に影響するが、三元複合体の配合量が1質量部未満の場合、ナイロン短繊維による補強効果は少なく、一方30質量部を超えるとカバーの硬度が高くなり反撥弾性が低下する。

【0041】前記三元複合体を用いて、カバー組成物を調整するには、前記ジエン系ゴムに、前記三元複合体（例えばSHP）を密閉型混練り機に投入し混練りする。このとき混練り温度は三元複合体のナイロンの融点よりも低い温度で行なう必要がある。ナイロンの融点よりも高いと繊維が溶融し、繊維による補強が失われる。しかし混練り温度がポリオレフィンの温度よりも低いと三元複合体はゴム中に分散せずペレットのまま残る。この混練り中にマトリックス側において、ポリオレフィンとゴムの相転移がおこり、ポリオレフィンはゴム中に微細に分散する。ついで、その他の配合剤を加えて混合することで、カバー組成物が得られる。上記三元複合体の混合と同時に、またはその混合後に上述の配合剤をロール、ニーダー、バンバリなどを用いてミキシングし、金型を用いて加圧下で145℃~200℃、好ましくは120℃~175℃で10分~40分間加硫してカバー組成物を製造する。

【0042】<その他のカバー用配合剤>上記カバー組成物には、必要に応じて、充填剤や二酸化チタン等の着色剤や、分散剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤ならびに蛍光材料または蛍光増白剤等を、ゴルフボールカバーによる所望の特性が損なわれない範囲で配合してもよい。前記充填剤は、たとえば硫酸バリウム、炭酸カルシウム、クレー、酸化亜鉛などの無機粉末の1種または2種以上を使用することができる。これらの充填剤の配合量はジエン系ゴム100質量部に対して5~50質量部の範囲が好ましい。また、作業性の改善や硬度調整などの目的で軟化剤や液状ゴムなどを適宜配合できる。

【0043】<カバーの構造、特性>本発明においてカバーは単一層で形成される。カバーの厚さは、0.3mm~3mm、好ましくは0.5mm~2.5mm、特に0.7~1.5mmの範囲に調整される。またカバーは打撃感を最適にするために、ショアD硬度が46~58、好ましくは48~54の範囲に調整される。またスピン量を調整するためカバー比重は0.98~1.2の範囲、好ましくは1.05~1.15の範囲に設定されることが好ましい。

【0044】<コアのゴム組成物>本発明のゴルフボールのコアは、ジエン系ゴムを含むゴム組成物で共架橋される。そしてゴム成分としては、シスー1,4-構造を有するポリブタジエンゴムが最も好ましいが、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、アクリルニトリルゴムなどをゴム成分中、40質量部%以下でブレンドすることもできる。

【0045】前記ゴム組成物には共架橋剤として、前述のアクリル酸亜鉛、メタアクリル酸亜鉛などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩、さらに多官能モノマー、N、N'-フェニルビスマレイミド、イオウなどを架橋剤として用いられる。特に $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩が好適に使用される。

【0046】たとえば $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩を使用する場合、その配合量はジエン系ゴム100質量部に対して5~40質量部が好ましい。一方 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とをゴム組成物の調製中に反応させる場合、その配合量はゴム成分100質量部に対して、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸を15~30質量部と、該 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸に対して酸化亜鉛などの金属酸化物を10~35質量部%が好ましい。

【0047】前記ゴム組成物で用いる充填剤としては、たとえば硫酸バリウム、炭酸カルシウム、クレー、酸化亜鉛などの無機粉末の1種または2種以上を使用することができる。また架橋開始剤としては、たとえばジクミルパーオキシド、1,1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどの有機過酸化物が用いられる。これらの架橋開始剤の配合量はジエン系ゴム100質量部に対して0.1~5質量部、特に0.3~3質量部が好ましい。

【0048】本発明では前記コアは単一層もしくは比重、硬度等の特性の異なった複合の層で構成することもできる。この場合、コアの配合は上記配合の記述に限定されるものではない。

【0049】<コアの特性>また本発明のゴルフボールは、糸巻きコアおよびソリッドコアが使用できる。ソリッドコアは、10kg(98N)から130kg(1275N)に荷重を負荷した状態での圧縮変形量は、好ま

しくは3.0mm~5.0mm特に3.2mm~4.5mmの範囲である。3.0mm未満の場合、打撃感が悪くなる傾向にあり、一方、5.0を超えると反発性に不利となる。ここでソリッドコアの直径は36.8~42.2mm、好ましくは37.8~41.4mmの範囲で設計される。36.8mm未満ではカバー層が厚くなり反発性が低下し、一方42.2mmを越えると、カバー層が薄くなり成形が困難となる。

【0050】＜複数層コア＞本発明はコアを単一層のほか、複数層で構成することができる。複数層のコアにおいてカバーと接するコア外層に用いられる高分子組成物は、前述のコアに用いたゴム組成物のほか、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、アイオノマー樹脂、前述のカバーに用いた組成物、さらにこれらの混合物で構成することもできる。

【0051】ここで熱可塑性樹脂として、オレフィン系熱可塑性樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂及びメタクリル樹脂等が使用でき、更にポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂が使用できる。

【0052】前記熱可塑性エラストマーには、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー及びオレフィン系熱可塑性エラストマーを含む。

【0053】ポリウレタン系熱可塑性エラストマーはウレタン構造のハードセグメントとポリエステルまたはポリエーテルのソフトセグメントで構成される。商品名として日本ミラクトラン社のミラクトラン、大日本インキ化学工業社のパンデックス、日本ポリウレタン工業社のパラブレン、ダウケミカルジャパン社のペレセン、BASFジャパン社のエラストランなどがある。

【0054】ポリエステル系熱可塑性エラストマーはポリエステル構造のハードセグメントとポリエーテルまたはポリエステルソフトセグメントで構成される。具体的商品名としては東レ・デュポン社のハイトレル、東洋紡績社のペルブレンP、S、大日本インキ化学工業社のグリラックスE、三菱化学社のプリマロイ、などがある。

【0055】ポリアミド系熱可塑性エラストマーはポリアミドのハードセグメントとポリエーテルまたはポリエステルのソフトセグメントより構成される。その商品名は東レ社のベバックス、ダイセルヒュルズ社のダイアミド・PAE、大日本インキ化学工業社のグリラックスA、三菱エンジニアリングプラスチックス社のノバミッドPAE、宇部興産社のUBE・PAE、Em s ジャパン社のグロリンELX、グリラミドELY、積水化学工業社のS-TPAEなどがある。

【0056】前記オレフィン系熱可塑性エラストマーは、分子鎖中にオレフィン単位を含むもので、いわゆるスチレン系熱可塑性エラストマーを含む概念であり、分

子内にソフトセグメントとハードセグメントを有するブロック共重合体を含む。ソフトセグメントとして共役ジエン化合物から得られる、ブタジエンブロックあるいはイソプレンブロック等の単位である。ここで共役ジエン化合物としては、たとえばブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等の中から1種または2種以上が選択でき、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。ハードセグメントを構成する成分としては、エチレン、プロピレン、スチレンおよびその誘導体、たとえば $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $p$ -第3ブチルスチレン等の中から1種または2種以上が選択された化合物から得られるポリエチレンブロック、ポリプロピレンブロックまたはスチレンブロック等である。

【0057】スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、たとえばスチレン-イソプレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SIBS構造)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS構造)、そのブタジエンの二重結合部分を水素添加したスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS構造)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS構造)、そのイソプレン二重結合部分を水素添加したスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS構造)、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体(SEEPS構造)およびそれらを変性したもの等が挙げられる。

【0058】また前記アイオノマー樹脂としては、たとえば $\alpha$ -オレフィンと炭素数3~8の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸との共重合体であってそのカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和して得られる二元共重合体がある。また $\alpha$ -オレフィンと炭素数3~8の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と炭素数2~22の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体で、そのカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和して得られるものが挙げられる。

【0059】本発明のコア外層の高分子組成物は、前記三元複合体(例えばSHP)を混合することができる。混合は密閉型混練り機に投入し混練りするが、混練り温度は三元複合体のナイロンの融点よりも低い温度で行なう必要がある。ナイロンの融点よりも高いと繊維が熔融し、繊維による補強が失われる。しかし混練温度が三元複合体のポリオレフィンの温度よりも低いと三元複合体はゴム中に分散せずペレットのまま残る。この混練り中にマトリックス側において、ポリオレフィンとゴムの相転移がおこり、ポリオレフィンはゴム中に微細に分散する。ついで、その他の配合剤を加えて混合することで、コア外層の高分子組成物が得られる。

【0060】＜ゴルフボールの製法＞本発明ではカバー

をコアに成形するには公知の方法を用いて行なうことができる。例えば、コアとカバーよりなるツーピースボールの場合、カバー組成物を予め半球殻状のハーフシェルに形成し、それを2枚用いてコアを包み、130～170℃で1～5分間加圧成形する。または上記カバー組成物を直接コア上に射出成形してコアを包み込む方法を用いてもよい。カバーの厚さは、通常0.3～3.0mmとする。0.3mmより小さいと繰返し打撃した場合にカバー割れが起こりやすくなる欠点を有し、3.0mmより大きいと打球感が悪くなる。さらに、カバー成形時、必要に応じてディンプルを多数表面上に形成する。本発明のゴルフボールは美観を高め、商品価値を上げるために、通常ペイント仕上げ、マーキングスタンプ等を施して市場に投入される。

【0061】本発明のゴルフボールは、コアとして糸巻き芯、単一層、複数層のソリッドコアが使用され、糸巻きボールあるいはソリッドボールのいずれにも採用し得る。

【0062】なお、本発明ではカバーは1層で形成される。そして本発明のゴルフボールは、通常ボール直径4

コア配合

| コア配合           | A        | B        |
|----------------|----------|----------|
| BR-18 注1       | 100      | 100      |
| アクリル酸亜鉛        | 33       | 33       |
| 酸化亜鉛           | 13.0     | 15.0     |
| ジフェニルスルフィド 注2  | 0.5      | 0.5      |
| ジクミルパーオキサイド 注3 | 1.0      | 1.0      |
| コア直径(mm)       | 41.2     | 41.2     |
| 加硫条件           | 170℃×15分 | 170℃×15分 |
| 圧縮変形量(mm)      | 2.90     | 2.85     |

【0066】表1に示した配合剤は次の通りである。

(注1) BR18 : JSR株式会社製のハイスポリブタジエンゴム

(注2) ジフェニルスルフィド : 住友精化社製

(注3) ジクミルパーオキサイド : 日本油脂社製

(2) カバー組成物の調製

表2に示すカバー組成物のうち、配合No.1～5および7については、組成物の混練の後、一對の半殻を成形し、これを前記コアの周りに被覆して、プレス成形でゴ

ルフボールを製造した。加硫条件は温度150℃で20分と、165℃で8分行った。配合No.6については、コアの周りに射出成形でカバーを被覆した。前記コアにカバーを被覆し、その後、表面にペイントを塗装して、直径42.8mm、重量45.4gのゴルフボールを作製した。配合成分の一部は、表1と共通する

【0063】また本発明のゴルフボールは、10kg(98N)から130kg(1275N)に荷重を负荷した状態での圧縮変形量は、2.0mm～4.0mm、好ましくは2.5mm～3.5mmの範囲である。2.0mm未満の場合、打撃感が悪くなる傾向にあり、一方、4.0を超えると、打撃時の感触が柔くなり、さらに反発性が不利となる。

【0064】

【実施例】実施例1～4、比較例1～比較例3

(1) コアの作製

表1に示すようにポリブタジエンゴムを主成分とするコア用ゴム組成物の2種類を混練調整し、金型内で170℃で15分間、加硫成形することにより直径41.2mmの球状ソリッドコアを作製した。得られたソリッドコアの圧縮変形量(mm)を表1に示す。

【0065】

【表1】

ルフボールを製造した。加硫条件は温度150℃で20分と、165℃で8分行った。配合No.6については、コアの周りに射出成形でカバーを被覆した。前記コアにカバーを被覆し、その後、表面にペイントを塗装して、直径42.8mm、重量45.4gのゴルフボールを作製した。配合成分の一部は、表1と共通する

【0067】

【表2】



カバー配合

| 配合No.                 | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| ウベボール VCR412 ※1       | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 100  |
| BR18                  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | —    | —    |
| アクリル酸亜鉛               | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | —    | 30   |
| 酸化亜鉛                  | 12   | 12   | 12   | 12   | 12   | —    | 12   |
| ジフェニルジスルフィド           | —    | 0.6  | 0.5  | 1.0  | —    | —    | —    |
| ペンタクロロチオフェノール ※2      | —    | —    | —    | —    | 1.0  | —    | —    |
| 酸化チタン                 | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    |
| ジクミルパーオキサイド           | 0.9  | 0.9  | 0.9  | 1.5  | 2.0  | —    | 0.9  |
| SHP LA1060 ※3         | —    | —    | 15   | —    | —    | —    | —    |
| ハイミラン 1855 ※4         | —    | —    | —    | —    | —    | 50   | —    |
| ハイミラン 1856 ※5         | —    | —    | —    | —    | —    | 50   | —    |
| 表面硬度(ショア D)           | 56   | 53   | 52   | 50   | 48   | 54   | 55   |
| 比重                    | 1.11 | 1.11 | 1.11 | 1.11 | 1.11 | 0.99 | 1.11 |
| 架橋反応前のトランス結合量(%) (T1) | 5%   | 5%   | 5%   | 5%   | 5%   | —    | 12%  |
| 架橋反応後のトランス結合量(%) (T2) | 5%   | 10%  | 10%  | 13%  | 16%  | —    | 12%  |

※1 ウベボール VCR412 宇部興産(株)製ポリブタジエンゴム

※2 ペンタクロロチオフェノール：有機硫黄化合物

※3 SHP LA1060：大和ポリマー社製 ゴム/ポリオレフィン/ナイロン 三元グラフト共重合体からなる短繊維強化複合材料

※4 三井・デュポンポリケミカル(株)製 エチレン-メタクリル酸-ブチルアクリレート三元共重合体の Na 中和アイオノマー

※5 三井・デュポンポリケミカル(株)製 エチレン-メタクリル酸-ブチルアクリレート三元共重合体の Zn 中和アイオノマー

【0068】＜性能評価方法＞得られたゴルフボールの耐擦過傷性、耐摩耗性、スピン性能、反撥係数（指数）を評価した。

#### 【0069】（１） 耐擦過傷性

ツルーテンパー社製のスイングロボットにピッチングウエッジを取り付け、ヘッドスピードを36m/秒で各ゴルフボールのニヶ所を打撃し、その打撃部を観察した。

#### 【0070】

○：ボール表面に傷がわずかに残るが、ほとんど気にならない程度。

△：ボール表面に傷がくっきりにこり若干毛羽立ちが見られる。

#### 【0071】

×：ボール表面がかなり削れ、毛羽立ちが目立つ。

#### （２） 耐摩耗性

ASTM D-1044に準拠してテーパー摩耗を測定した。数値が小さいほど耐摩耗性に優れている。

#### 【0072】（３） スピン性能

ツルーテンパー社製のスイングロボットにサンドウエッジを取り付け、ヘッドスピードを21m/秒に設定して各ゴルフボールを打撃し、高速度カメラでスピン量を測定した。

#### 【0073】（４） 反撥係数

各ゴルフボールに200gのアルミニウム製円筒物を45m/秒の速度で衝突させ、衝突前後の前記円筒物およびゴルフボールの速度を測定し、それぞれの速度及び重量から各ゴルフボールの反撥係数を算出した。測定は各ゴルフボールについて5回ずつ行なって、その平均値を反撥係数とし、実施例1を基準として相対値で示している。数値が大きいほうが、反撥性に優れていることを示す。

#### 【0074】（５） 圧縮変形量

コアまたはゴルフボールに初期荷重98Nを負荷した状態から、終り荷重1275Nに負荷し圧縮したときの変形量（mm）を測定した。

#### 【0075】（６） コア硬度

ショアD硬度は、ASTM-D2240に規定されるスプリング式硬度計ショアD型を用いた。

【0076】＜評価結果＞表3に実施例1～実施例4および比較例1～比較例3のゴルフボールの評価結果を示す。

#### 【0077】

#### 【表3】

ゴルフボール性能

|             | 実施例  |      |      |      | 比較例  |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
|             | 1    | 2    | 3    | 4    | 1    | 2    | 3    |
| コア配合        | A    | A    | A    | A    | A    | B    | A    |
| コア直径(mm)    | 41.2 | 41.2 | 41.2 | 41.2 | 41.2 | 41.2 | 41.2 |
| カバー配合       | 2    | 3    | 4    | 5    | 1    | 6    | 7    |
| カバー硬度(ショアD) | 53   | 52   | 50   | 48   | 56   | 54   | 52   |
| カバー厚み(mm)   | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  |
| 圧縮変形量(mm)   | 2.70 | 2.75 | 2.78 | 2.80 | 2.60 | 2.65 | 2.70 |
| 耐擦過傷性       | ○    | ○    | ○    | ○    | △    | ×    | △    |
| 耐摩耗性        | 20   | 18   | 15   | 13   | 30   | 100  | 40   |
| スピン量(rpm)   | 6900 | 6950 | 7100 | 7200 | 6750 | 6700 | 6800 |
| 反撥係数        | 100  | 101  | 102  | 103  | 98   | 97   | 96   |

【0078】比較例1はカバーに架橋前後のトランス結合量がいずれも5%と少ないポリブタジエンを使用したため、耐擦過傷性及び耐摩耗性に劣っている。比較例2はカバーにアイオノマー樹脂を使用したため、耐擦過傷性、耐摩耗性及び反撥係数が劣っている。比較例3はカバーに架橋前後のトランス結合量がいずれも12%と高いポリブタジエンゴムを使用したため、耐擦過傷性、耐摩耗性及び反撥係数が劣っている。

【0079】実施例1は架橋前後のトランス結合量が5%から10%に変化したポリブタジエンゴムを使用した例である。実施例2は、実施例1のゴム組成物に更に三元複合体を配合した例である。実施例3は架橋前後のトランス結合量が5%から13%に変化したポリブタジエンゴムを使用した例である。実施例4は架橋前後のトランス結合量が5%から16%に変化したポリブタジエンゴムを使用した例である。実施例1～4はいずれも耐擦過傷性、耐摩耗性及び反撥係数が優れていることが判

る。特に実施例4は有機硫黄化合物として、ジフェニルジスルフィドとペンタクロロチオフェノールを併用した為、トランス転移量はより多くなり、性能は一層向上する。

【0080】今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0081】

【発明の効果】本発明のゴルフボールは、カバーにジエン系ゴムを主体とし、その架橋前から架橋後にトランス結合量が増加するジエン系ゴムの組成物を用いたため、反撥係数及び耐擦過傷性、耐摩耗性を総合的に向上することができる。